

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-003763

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

---

(51)Int. Cl.

C23C 28/02

C25D 5/14

H01F 1/053

// C23C 18/36

C23C 18/40

C25D 3/12

C25D 3/38

---

(21)Application number : 06-163267

(71)Applicant : NIPPON NEW CHROME KK  
HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 22.06.1994

(72)Inventor : WATANABE JUNICHI  
TAGAYA ATSUSHI  
USHIJIMA MAKOTO  
USHIMARU YUTAKA  
HATTA ASAO

---

(54) CORROSION RESISTANT MAGNETIC ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To remarkably improve the corrosion resistance of a magnetic alloy by laminatedly coating the surface of an R-TM-B magnetic alloy with plural plated layers by specified metals.

CONSTITUTION: On the surface of an R-TM-B magnetic base metal alloy having a compsn. constituted of, by weight, 5 to 40% R (the combination of one or  $\geq$ two kinds among rare earth elements including Y), 50 to 90% TM (denoting transition metals such as Fe, Ni and Co, and in

which a part thereof may be substituted by Ga, Al Ti, V, Cr or the other specified metallic or nonmetallic elements) and 0.2 to 8% B, a plated layer of Cu or Ni is formed to 0.1 to 5 $\mu$ m thickness by using an alkaline electroless plating bath of pH>7. On the surface, an electroplated layer of Cu or Ni as an intermediate layer is formed to 1 to 20 $\mu$ m thickness, and on this surface, an electroplated layer of an Ni-P alloy as a surface layer is formed to 0.1 to 20 $\mu$ m laminatedly in succession, by which the R-TM-B magnetic alloy excellent in corrosion resistance can be produced.

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-3763

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 28/02

C 2 5 D 5/14

H 0 1 F 1/053

// C 2 3 C 18/36

H 0 1 F 1/04

H

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-163267

(22) 出願日

平成6年(1994)6月22日

(71) 出願人 000229449

日本ニュークローム株式会社

東京都板橋区赤塚新町1丁目16番3号

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 渡辺 純一

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 多賀谷 教

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社熊谷工場内

(74) 代理人 弁理士 大場 充

最終頁に続く

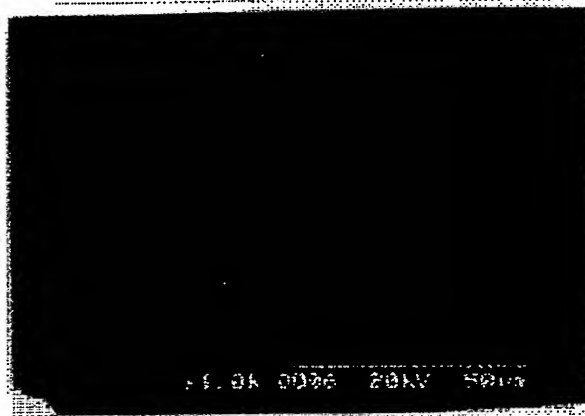
(54) 【発明の名称】 耐食性磁性合金

(57) 【要約】

【目的】 磁性合金において、磁性合金表面に特定の金属めっき層を順次積層被覆することにより耐食性を著しく改善する。

【構成】 磁性合金において、磁性合金の表面に下地皮膜としてCuまたはNiめっき層、中間層としてCuまたはNiめっき層、更に、その上の表層にNi・P合金めっき層を有する3層めっき構造とする。

図面代用写真



写 真

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量比でR（ここでRは、Yを含む希土類元素の1種または2種以上の組み合わせ）5～40%、TM（ここでTMは、Feを主体とする遷移金属であって、一部を他の金属または非金属元素で置換してよい）50～90%、B（ホウ素）0.2～8%からなる磁性母材合金の表面に下地皮膜としてCuめっき層またはNiめっき層を有し、次いでその下地皮膜の上に中間層としてCuめっき層またはNiめっき層を有し、更に前記中間層の上に表層Ni・P合金めっき層を有する三層めっき構造を備えた耐食性磁性合金。

【請求項2】 請求項1記載の下地皮膜の膜厚が0.1～5μm、中間層の膜厚が1～20μm、表層Ni・P合金めっき層の膜厚が0.1～20μmである耐食性磁性合金。

【請求項3】 請求項1記載の下地皮膜をPH≧7の無電解めっき浴で形成し、中間層を電気めっきで形成し、かつ表層Ni・Pめっきを電気めっきで形成した耐食性磁性合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、磁性合金であって、磁性合金表面に特定の金属めっき層を順次積層被覆することにより、耐食性を著しく改善したものに關する。

## 【0002】

【従来の技術】 電気・電子機器の高性能・小型化に伴って、その一部品たる永久磁石にも同様の要求が強まってきた。すなわち以前の最強の永久磁石は希土類・コバルト（R-Co）系であったが、近年、より強力なR-TM-B系磁性合金が台頭してきた（特開昭59-46008号）。ここにRはYを含む希土類元素の1種または2種以上の組み合わせであり、TMはFe、Co等の遷移金属中心として、一部を他の金属元素または非金属元素で置換したもの、Bはホウ素である。しかし、前記、磁性合金は極めて錆やすいという問題点があった。そのため、耐食性を改善するために永久磁石表面に耐酸化性の被覆層を設ける手段がとられてきた。被覆層の種類としては、電気Niめっき、耐酸化性樹脂、Alイオンプレーティング等が提案されており、とりわけ電気Niめっきは簡易な処理でR-TM-B系永久磁石の耐食性を向上するものとして注目されている（特開昭60-54406号）。電気Niめっきは、耐酸化性樹脂と比較して表面被覆層の機械的強度に優れており、また被覆層自体の吸湿性がほとんどないという長所を有している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、耐酸化性樹脂と異なり、電気めっき被覆表面にはピンホールが存在するという問題点があった。そのため被覆層自身の吸湿性の有無にかかわらず、経時変化に伴い水分がピンホールを通じて磁性合金内に浸透し、腐食劣化を引き

2

起こすという問題点がある。また、電気めっきによるNiめっきは、めっき液が酸性であることから、磁石体表面に硫酸イオンや塩化物イオンが残存するため、経時変化により、これら残存イオンが活性状態となり、腐食劣化を引き起こすという問題点がある。めっき浴がアルカリ性であるNi或いはCu無電解めっき浴でめっきを行う方法もあるが、無電解めっきは膜質が粗雑でピンホールを除去することが困難である。さらに、特開昭64-42805に開示されているように下地皮膜としてCu膜をつけ、その上にNi・P膜を形成する方法もあるが、Cu膜の形成方法として無電解浴を使用した場合は、前述のようにピンホールが多発すること、また電気めっき浴を使用する場合には、置換めっき層の生成を抑制するために、めっき浴が青化物浴に限定されるので、その廃液処理等が煩雑となるという問題点がある。さらに、前記CuとNi・Pめっきの2重構造ではいずれのめっきの析出速度ともに遅く、厚付けしにくいことからピンホールを完全に除去できないという問題点がある。本発明の目的は、信頼性の高い耐食性を改善した磁性合金を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記従来の問題点を解決するために、本発明では重量比でR（ここでRはYを含む希土類元素の1種または2種以上の組み合わせ）5～40%、TM（ここでTMは、Feを主体とする遷移金属であって、一部を他の金属または非金属元素で置換してよい）50～90%、B（ホウ素）0.2～8%からなる磁性母材合金の表面に下地皮膜としてCuめっき層またはNiめっき層を有し、次いでその下地皮膜の上に、中間層としてCuめっき層またはNiめっき層を有し、更に中間層の上の表層Ni・P合金めっき層を有する三層めっき構造にするという技術的手段を採用した。また、本発明のより改善されたものとしては下地皮膜をPH≧7の無電解めっき浴で形成し、中間層を電気めっきで形成し、かつ表層Ni・Pめっきを電気めっきで形成する。本発明において、Fe、Co、Ni等のTMの一部を置換する元素は、その添加目的に応じて、Ga、Al、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、Ge、Sb、Sn、Bi、Ni他を添加でき、本発明はいかなるR-TM-B系磁性合金にも適用できる。また、その製造方法は焼結法、溶湯急冷法、あるいはそれらの変形法のいずれの方法でもよい。

## 【0005】

【作用】 製造方法としては、一般的には有機溶剤による脱脂の後にめっきを施す。めっき前処理に関しては、加工変質層の除去及びめっき前活性化を図る上で酸性溶液を用いるのが良い。硫酸や塩酸等の強酸がめっき前活性化にとって有効であるが、めっき前処理の材質への影響を極力避けるためには、2～10vol%の硝酸によるエッチングが望ましい。次に、めっき処理を行う。磁石

体表面に最初に被覆するめっきとして、アルカリ液を用いた無電解によるNi・PめっきあるいはCuめっきを施す。これは、アルカリ性無電解めっき液を用いることにより、磁性合金の表面を中和状態にすることを目的としている。これにより、磁性合金表面における硫酸イオンや塩素イオン等の残存がなくなり、経時変化に伴う腐食劣化が防止される。膜厚は0.1~5 $\mu$ mが好ましい。アルカリ液を用いた無電解によるNi・PめっきあるいはCuめっきの後に、電気Niめっきあるいは電気Cuめっきを施す。これは無電解によって得られるめっき皮膜は、還元剤によって析出する際に水素を多く発生させることから図1、2に示すように非常に粗雑であり、ピンホールが多く存在するものと考えられるためである。一方、電気めっきによって得られるめっき皮膜は図3、4に示すように、無電解めっき皮膜と比較し緻密であることから、無電解によるNi・PめっきあるいはCuめっきを施した後は、必ず電気Niめっきあるいは電気Cuめっきを施すことが好ましい。

【0006】一方、磁性合金表面に直接下地皮膜として電気Niめっきを施すことは、硫酸イオンや塩素イオンを磁性合金表面に残存させることになるため好ましくない。また、直接電気Cuめっきを施すことは、Cuの置換反応により密着不良を引き起こす可能性が高いことから、電気Niめっきあるいは電気Cuめっきを施す前には、必ずアルカリ性液を用いた無電解によるNi・PめっきあるいはCuめっきを施さなければならない。下地皮膜に次いで、中間層としてCuめっき層またはNiめっき層を電気めっきにより形成する。下地皮膜の無電解めっきは膜厚が薄く、かつ膜質が粗雑である。そこで、

析出速度が速く、膜質が緻密な電気めっきで中間層を形成することにより、ピンホールを完全に除去する。電気Niめっきまたは電気Cuめっきの中間層の後に、更に電気めっきにより表層Ni・Pめっきを施す。これは、Ni膜中にPを含有させて皮膜そのものを非晶質化させることにより耐食性を向上することを目的としている。ここで無電解による手法は、前記したように、ピンホールが多く発生することから被覆の手法としては電気めっきにより行うことが好ましい。電気めっきの際の電流密度は1~2A/dm<sup>2</sup>が良く、膜厚は、中間層が1~20 $\mu$ m、表層が0.1~20 $\mu$ mが適当である。

#### 【0007】

【実施例】Nd(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.2</sub>Bo.07Ga<sub>0.03</sub>)<sub>6.5</sub>なる組成の合金をアーク溶解にて作製し、得られたインゴットをスタンプミル及びディスクミルで粗粉碎した。その後、N<sub>2</sub>ガスを粉碎媒体としてジェットミルで微粉碎を行い、粉碎粒度3.5 $\mu$ m(FSSS)の微粉碎粉を得た。得られた原料粉を15Koeの磁場中で横磁場成形した。成形圧力は2ton/cm<sup>2</sup>であった。本成形体を真空中で1090℃×2時間焼結した。焼結体を18×10×6mm寸法に切り出し、次いで900℃のアルゴン雰囲気中に2時間加熱保持した後に急冷し温度を600℃に保持したアルゴンの雰囲気中で1時間保持した。こうして得られた試料について、めっき前処理として5vol%の硝酸によるエッチングを行った。その後、表1に示しためっき層を被覆し、これを試験片とした。

#### 【0008】

【表1】

	試料 番号	め っ き 被 覆 方 法	総 厚
実 施 例	1	無電解 Ni-P 2 $\mu$ m → 電気 Ni 6 $\mu$ m → 電気 Ni-P 2 $\mu$ m	10 $\mu$ m
	2	無電解 Cu 2 $\mu$ m → 電気 Cu 6 $\mu$ m → 電気 Ni-P 2 $\mu$ m	
	3	無電解 Ni-P 2 $\mu$ m → 電気 Ni 6 $\mu$ m → 電気 Ni-P 2 $\mu$ m	
	4	無電解 Cu 2 $\mu$ m → 電気 Ni 6 $\mu$ m → 電気 Ni-P 2 $\mu$ m	
比 較 例	5	無電解 Ni-P 10 $\mu$ m	
	6	無電解 Cu 10 $\mu$ m	
	7	電気 Ni 10 $\mu$ m	
	8	電気 Cu 10 $\mu$ m	
	9	無電解 Ni-P 3 $\mu$ m → 電気 Ni 7 $\mu$ m	
	10	無電解 Cu 3 $\mu$ m → 電気 Cu 7 $\mu$ m	
	11	無電解 Ni-P 3 $\mu$ m → 電気 Ni-P 7 $\mu$ m	
	12	無電解 Cu 3 $\mu$ m → 電気 Ni-P 7 $\mu$ m	
	13	無電解 Cu 3 $\mu$ m → 無電解 Ni-P 7 $\mu$ m	
	14	無電解 Ni-P 3 $\mu$ m → 電気 Ni 5 $\mu$ m → 無電解 Ni-P 2 $\mu$ m	
	15	電気 Ni-P 10 $\mu$ m	

なお、各めっき処理条件を表2に示す。

#### 【0009】

【表2】

めっき 条件	無電解 Ni-P	無電解 Cu	電気 Ni	電気 Cu	電気 Ni-P
電 路	硫酸 ニッケル 30g/l 次亜リン酸ナトリウム 20g/l クエン酸ナトリウム 10g/l PH 8.0 浴温 50℃	硫酸銅 30g/l ロッセル塩 120g/l 水酸化ナトリウム 30g/l ホルマリン 150g/l PH 12.0 浴温 80℃	硫酸ニッケル 250g/l 塩化ニッケル 45g/l ほう酸 40g/l PH 4.0 浴温 50℃ 電流密度 2A/dm <sup>2</sup>	ピロリン酸銅 80g/l 金属銅 30g/l ピロリン酸カリウム 300g/l アンモニア水 2ml/l PH 8.0 浴温 50℃ 電流密度 2A/dm <sup>2</sup>	硫酸ニッケル 250g/l 塩化ニッケル 45g/l ほう酸 40g/l 次亜リン酸ナトリウム 40g/l PH 3.0 浴温 50℃ 電流密度 2A/dm <sup>2</sup>

表1に示した試料に関して120℃、100%RH、2気圧での100時間の蒸気加圧試験、80℃、90%RHでの1000時間の耐食試験及び35℃、5%NaClでの100時間の塩水噴霧試験を行った。結果を表3

に示す。

【0010】

【表3】

	試料 番号	蒸気加圧試験 (120℃, 100%RH, 2気圧)	耐食試験 (80℃ 90%RH)	塩水噴霧試験 (35℃, 5%NaCl)
実 施 例	1	100時間変化無し	1000時間変化無し	100時間変化無し
	2	100時間変化無し	1000時間変化無し	100時間変化無し
	3	100時間変化無し	1000時間変化無し	100時間変化無し
	4	100時間変化無し	1000時間変化無し	100時間変化無し
比 較 例	5	100時間変化無し	300時間で点腐発生	30時間
	6	100時間変化無し	300時間で点腐発生	30時間
	7	50時間	300時間で点腐発生	30時間
	8	10時間	100時間で点腐発生	10時間
	9	100時間変化無し	500時間で点腐発生	30時間
	10	100時間変化無し	500時間で点腐発生	30時間
	11	100時間変化無し	500時間で点腐発生	50時間
	12	100時間変化無し	500時間で点腐発生	50時間
	13	100時間変化無し	300時間で点腐発生	30時間
	14	100時間変化無し	500時間で点腐発生	30時間
	15	50時間	200時間で点腐発生	80時間

表3において、蒸気加圧試験結果は皮膜の剥離発生時間を、耐食試験結果は試料の外観変化を、塩水噴霧試験結果は赤錆発生時間をそれぞれ示したものである。表3より、本発明による磁性合金は、従来の磁性合金と比較して、耐食性を著しく向上し得ることがわかる。

【0011】

【発明の効果】本発明により、希土類と鉄を主体とした磁性合金において、従来のめっきでは不十分であった耐食性の顕著な向上が図られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る無電解Ni-Pめっきの表面の走査型電子顕微鏡による金属マイクロ組織写真である。

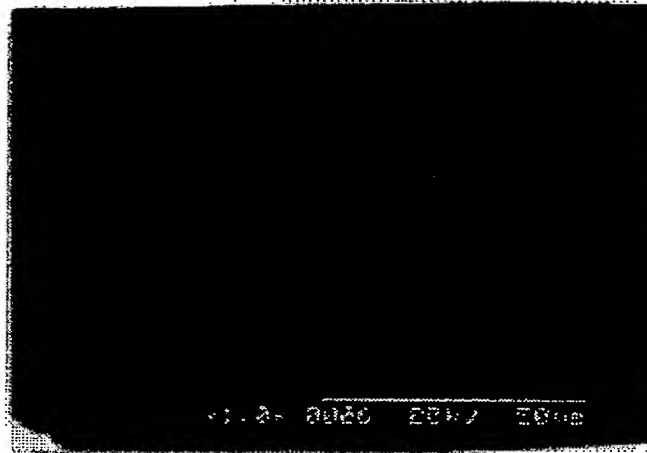
【図2】本発明に係る無電解Cuめっきの表面の走査型電子顕微鏡による金属マイクロ組織写真である。

【図3】本発明に係る電気Niめっきの表面の走査型電子顕微鏡による金属マイクロ組織写真である。

【図4】本発明に係る電気Cuめっきの表面の走査型電子顕微鏡による金属マイクロ組織写真である。

【図1】

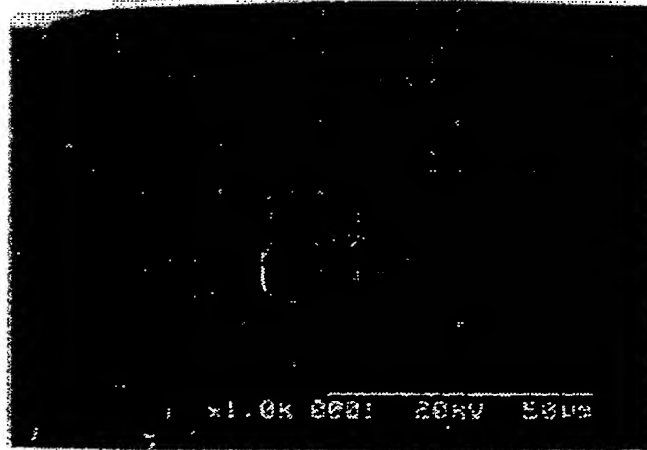
図面代用写真



写真

【図2】

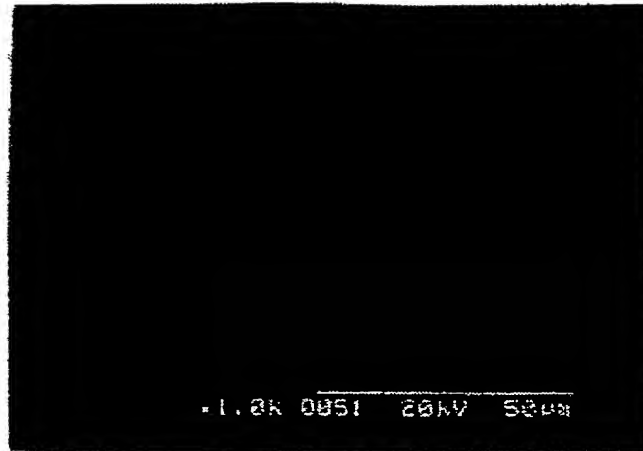
図面代用写真



写真

【図3】

図面代用写真



写 真

【図4】

図面代用写真



写 真



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 18/40

C 2 5 D 3/12

3/38

1 0 1

1 0 2

(72) 発明者 牛島 誠

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社熊谷工場内

(72) 発明者 牛丸 裕

埼玉県坂戸市大字中小坂929番地日本ニ  
ュークローム株式会社内

(72) 発明者 八田 朝雄

埼玉県坂戸市大字中小坂929番地日本ニ  
ュークローム株式会社内